

## Studies on the new syntheses and structures of thiophene monooxides and their reactions

著者	Zhang Shao-Zhong
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 2307, 2000.3.24 Includes bibliographical references "List of publications": p. 170
発行年	2000
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/5476">http://hdl.handle.net/2241/5476</a>

氏 名 (国 籍)	張 少 中 (中 国)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 2307 号
学位授与年月日	平成 12 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化学研究科
学位論文題目	Studies on the New Syntheses and Structures of Thiophene Monooxides and their Reactions (チオフエンモノオキシド類の新規合成, 構造と反応の研究)
主 査	筑波大学教授 工学博士 古 川 尚 道
副 査	筑波大学教授 工学博士 細 見 彰
副 査	筑波大学教授 理学博士 関 口 章
副 査	筑波大学教授 工学博士 鍋 島 達 弥

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

チオフエンは 5 員環含硫黄複素環化合物として知られ, 硫黄原始の 2 ケの  $n$ -電子と 2 ケの二重結合が共鳴し  $6\pi$ -芳香族性を示す安定な化合物である。従ってチオフエン環の硫黄は酸化され難いが, 一度酸化されてモノオキシドになると, 直ちにジオキシド (スルホン) になる。このようにチオフエンは他の 2 配位硫黄化合物とは全く異なる挙動を示す。

本研究では, チオフエンのモノオキシドを安定に単離する方法として, 2,5-位にかさ高いシリル基を持つチオフエンを用い, メタクロル過安息香酸 (mcpba) と  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  による酸化反応系を開発し, 収率良くチオフエンモノオキシドの合成に初めて成功し, 構造と反応性について検討した結果を全 7 章にまとめている。

第 1 章 (序論) ではチオフエン類の一般的な物理的・化学的性質について述べている。特にチオフエンの酸化反応は硫黄上が酸化され一端生成するチオフエンのモノオキシドは元のチオフエンとは異なり反応性が高く, 直ちに Diels-Alder 反応による 2 量化や酸化が更に進みスルホンになることが知られている。著者はチオフエンモノオキシド自体を安定に取り出せない理由について言及し, 本研究を行う意義について述べている。

第 2 章では, チオフエン環の 2,5-位にかさ高いシリル置換を付け, 酸化剤として mcpba- $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  系を用いることにより, 酸化剤の活性化とモノオキシド生成後のジオキシド生成を抑制できることを見出した。得られたチオフエンモノオキシドは X-線結晶解析により構造を決定し, チオフエン環の硫黄は平面からずれ, 芳香族性を失っていることを明らかにしている。

第 3 章では, 2,5-位をシリル化したチオフエンモノオキシドを用い, 各種の親電子オレフィンとの Diels-Alder 反応を行い,  $[4+2]$  型の環状付加反応が定量的に進行し, 立体化学は  $\text{S} \rightarrow \text{O}$  基に対しシス位からのみ反応する高い立体的面選択性を示すことを見出している。反応機構的に *ab initio* 法による分子軌道計算でもこの付加反応が実験結果と一致し, 立体選択性の原因としては  $\text{S} \rightarrow \text{O}$  の硫黄上の孤立電子対がオレフィン部分の  $\pi$  電子と反撥相互作用するために,  $\pi$ -オービタルの電子雲が  $\text{S} \rightarrow \text{O}$  側により大きく張り出しているためと説明している。

第 4 章では付加反応の一つとして臭素との反応を行うと, 一度 1,4-型の付加により 2,5-位にシリル基, 臭素基がシス型に付加し, 時間の経過と共に脱シリル化による 2,5-ジプロモチオフエンが得られる。反応機構は Diels-Alder 反応と同じ協奏的付加反応であることを明らかにしている。

第 5 章ではチオフエンモノオキシドと  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  の反応を行い, 最終的に Pummerer 型転位生成物のチオレン

—1—オンを得、中間体にチオフエンの硫黄上でスルフランを生成することをNMRにより明らかにしている。

第6章ではチオフエンモノオキシドと $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ の存在下で芳香族エーテル、スルフィド、セレニドとの反応を行うとS—アリール化が起こり、S—アリールチオフエンスルホニウム塩が得られ、その単離に初めて成功している。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

安定なチオフエンモノオキシドの合成の試みについては多数の研究例があるが、いずれも成功せず、2量体として単離されるのみであり、単離された一例は収率が極めて悪い。著者はチオフエンモノオキシドの合成を行うため、反応機構論的立場から反応を推測し、反応システムを設計して安定なモノオキシドの単離に成功し、チオフエンモノオキシドの構造を明らかにすると共に、反応性について、Diels-Alder反応、臭素化等の付加反応、S上での反応としてPummerer反応、S—アリール化の反応を行い、チオフエンモノオキシドの化学を大きく前進させた点で学会より高い評価を得ている。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。